

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-031359

(43)Date of publication of application : 12.02.1991

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/08
// C09D175/04

(21)Application number : 01-165639

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.06.1989

(72)Inventor : AKIYAMA HAJIME
SAITO MUTSUO
TAGUCHI YOSHIO

(54) POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane resin composition having excellent dispersion stability by reacting a polyol, a polyisocyanate and a specific active hydrogen- containing compound in a non-polar solvent in the presence of an urethane polymer as a dispersion stabilizer.

CONSTITUTION: An urethane polymer (A) to be used as a dispersion stabilizer is produced from (A1) a polyol, (A2) a polyisocyanate and (A3) a long-chain aliphatic hydrocarbon derivative containing active H (preferably hydrogenated polybutadiene derivative). The objective resin composition can be produced by carrying out the dispersion polymerization of (B1) a polyol (preferably same as A1), (B2) a polyisocyanate (preferably same as A2) and (B3) an active H- containing compound having a functional group selected from the group of formula I to formula III (X is H, metal salt, NH₄ or amine cation) (preferably dimethylolpropionic acid, etc.) in a non-polar solvent in the presence of the urethane polymer A and separating the non-polar solvent from the produced non-aqueous dispersion to leave the objective composition in the form of powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-31359

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 L 75/04
C 08 G 18/08
// C 09 D 175/04

識別記号

NGH
NDK
PHX

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)2月12日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン樹脂組成物および製造法

⑯ 特 願 平1-165639

⑰ 出 願 平1(1989)6月28日

⑱ 発 明 者 秋 山 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 斉 藤 六 雄 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 田 口 善 男 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン樹脂組成物および製造法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオール(a)、ポリイソシアネート(b)および下記(c₁),(c₂),(c₃)からなる群より選ばれた官能基を有する活性水素含有化合物(c)からのウレタンポリマー(I)と分散安定剤としてのポリオール(a'),ポリイソシアネート(b')および長鎖活性水素含有脂肪族炭化水素誘導体とからのウレタンポリマー(II)からなることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物。

(c₁)-COOX

(c₂)-SO₃X

(c₃)-PO(OX)₂

X=H、金属塩、NH₄またはアミンカチオン

2. 長鎖活性水素含有脂肪族炭化水素誘導体が活性水素含有ポリブタジエン誘導体である請求項1記載の組成物。

3. 粉末状である請求項1または2記載の組成物。

4. 請求項1記載の分散安定剤の存在下、非極性溶媒中でポリオール(a)、ポリイソシアネート(b)および官能基を有する活性水素含有化合物(c)を反応させ、非極性溶媒を分離することを特徴とする粉末状ポリウレタン樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は塗料(たとえば磁性塗料など)、コーティング用ビヒクル、接着剤として有用なポリウレタン樹脂組成物および製造法に関する。

【従来の技術】

従来、ポリウレタン樹脂の非水分散体や粉末の製造技術として、ポリアクリレートやポリエステルを分散安定剤として使用するものがある。(例えば特開昭49-52295号公報、および特開昭48-16999号公報)

【発明が解決しようとする課題】

しかしこれらは分散安定性が悪いという問題があった。

【問題を解決するための手段】

本発明者らは分散の安定性がよく、非水分散体、粉末何れの製造にも使用できるポリウレタン樹脂組成物について鋭意検討した結果本発明に到達した。

即ち本発明は、ポリオール(a)、ポリイソシアネート(b)および下記(c₁),(c₂),(c₃)からなる群より選ばれる官能基を有する活性水素含有化合物(c)からのウレタンポリマー(I)と分散安定剤としてのポリオール(a'),ポリイソシアネート(b')および長鎖活性水素含有脂肪族炭化水素誘導体とからのウレタンポリマー(II)からなることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物

(c₁)-COOI

(c₂)-SO₂I

(c₃)-PO(OI)₂

I=II、金属塩、HB、またはアミンカチオン

：請求項1記載の分散安定剤の存在下、非極性溶媒中でポリオール(a)、ポリイソシアネート(b)および官能基を有する活性水素含有化合物(c)を反応さ

レンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-, 2,3-, 1,3-ブタレンオキシドなど)付加物、及びアルケンオキシド、環状エーテル(テトラヒドロフランなど)を開環重合又は開環共重合(ブロック及び/又はランダム)させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレン(ブロック及び/又はランダム)グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレン-エチレン(ブロック及び/又はランダム)グリコール、ポリテトラメチレン-プロピレン(ブロック及び/又はランダム)グリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

ポリエステルジオールには、低分子ジオール及び/又は分子量1000以下のポリエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールや、ラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオールなどが含まれる。

特開平3-31359(2)

せ、非極性溶媒を分散することの特徴とする粉末状ポリウレタン樹脂の製造法である。

本発明において使用されるポリオール(a)、(a')としてはポリエーテルジオール及びポリエステルジオールが挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては低分子グリコール[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-, 1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ヘキサングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、アルキルジアルカノールアミン；環状基を有する低分子ジオール類(例えば特公昭45-1474号記載のもの：ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、*o*-及び*p*-キシリレングリコール、ビス(ヒドロキシエチルベンゼン、1,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-ジフェニルプロパン(ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物)等)、及びこれらの2種以上の混合物など]のアルケンオキシド(炭素数2-4のアルケンオキシド：エタ

上記低分子ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-, 1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ヘキサングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、アルキルジアルカノールアミン；環状基を有する低分子ジオール類[例えば特公昭45-1474号記載のもの：ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、*o*-及び*p*-キシリレングリコール、ビス(ヒドロキシメチルベンゼン、1,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-ジフェニルプロパン(ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物)等)、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。分子量1000以下のポリエーテルジオールとしては、前記ポリエーテルジオール例えばポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。又、ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピ

特開平3-31359(3)

ン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)及びこれらの2種以上の混合物が挙げられ、ラクトンとしては ϵ -カプロラクトンが挙げられる。

ポリエステルジオールは通常の方法、例えば低分子ジオール及び/又は分子量1000以下のポリエーテルジオールを、ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体(例えば無水物(無水マレイン酸、無水フタル酸など)、低級エステル(テレフタル酸ジメチルなど)、ハライド等)と、またはその無水物及びアルキレンオキシド(例えばエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド)とを反応(縮合)させる、あるいは開始剤(低分子ジオール及び/又は分子量1000以下のポリエーテルジオール及びポリエステルジオール)にラクトンを付加させることにより製造することができる。

これらのポリエステルジオールの具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジ

ペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンタルアジペート、ポリエチレンプロピレンアジペート、ポリブチレンヘキサメチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペート、ポリエチレンアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンアゼレート、ポリブチレンセバケート、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール;及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらポリエーテルジオール、ポリエステルジオールなどの高分子ジオールの平均分子量(水酸基価測定による)は通常500~5000、好ましくは700~4000である。

ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールとともに低分子ジオールを使用することができる。

この低分子ジオールとしてはポリエーテルジオールの項で述べた低分子グリコール、環状基を有する低分子ジオールおよびモノヒドロキシモノカルボン酸のグリコールエステル(例えば特開昭61

-190717号公報に記載のもの)があげられる。

これらの低分子ジオールの分子量は通常62~500未満である。

(a)と(a')は同一でも異なってもよいが同一のものの方が好ましい。

本発明において使用されるポリイソシアネート(b)、(b')としては炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~12の芳香脂肪族ポリイソシアネート、炭素数6~20の芳香族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビュレット基および/またはイソシアヌレート基含有変性物など)が使用できる。このようなポリイソシアネートとしてはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(TDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジ

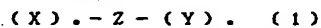
ンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエテル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエテル)カーボネート、2-イソシアネートエテル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート;イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアネートエテル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート;キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート;MDIの水変性物、IPDIの三量化物など;トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(粗製MDI)、変性MDI(カーボジイミド変性MDIなど)、ナフチレンジイソシアネート;およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで塗膜の割れの発生しにくさという点で好ましいものは脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよび芳

特開平3-31359(4)

香族ポリイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートである。

(b)と(b')は異なっているが同一のものが好ましい。

本発明において(c₁)、(c₂)、(c₃)からなる群より選ばれる官能基を有する活性水素含有化合物(c)としては、一般式

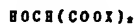


〔式中、XはOH、NH、NH₂またはSH；

Zは有機基；

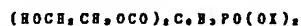
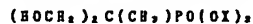
YはCOOX、SO₂X、またはPO(OX)₂（XはH、金属塩、NH₂またはアミンカチオン）；nは1または2；nは1以上の整数である〕で示される化合物が挙げられる。

COOXを有する活性水素化合物(c₁)としては、具体的には、



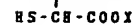
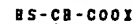
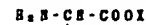
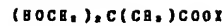
等ならびにその誘導体（これらの塩を含有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリウレタンプレポリマー等、例えばプロピレンオキサイドとの反応物、カプロラクトンとの反応物あるいはポリイソシアネートとの反応物等）が挙げられる。

PO(OX)₂を有する活性水素化合物(c₂)としては、



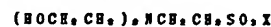
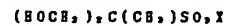
等ならびにその誘導体（これらの塩を含有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリウレタンプレポリマー等、例えばプロピレンオキサイドとの反応物、カプロラクトンとの反応物あるいはポリイソシアネートとの反応物等）が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、ジメチロールプロピオン酸、フタル酸グリコールジエステルスルホン酸、ビスヒドロキシエチルアミノエタンスルホン酸およびビスヒドロキシエチルアミノエタリン酸、またはこれらの酸の金属塩、アンモニ



ならびにその誘導体（これらの塩を含有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリウレタンプレポリマー等、例えばプロピレンオキサイドとの反応物、カプロラクトンとの反応物あるいはポリイソシアネートとの反応物等）が挙げられる。

SO₂Xを有する活性水素化合物(c₃)としては、



ウム塩またはアミンカチオンである。

塩を形成する金属としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム等）アルカリ土類金属（カルシウム、バリウム等）などがあげられる。

これらのうち好ましいものはナトリウム、カリウムである。

アミンカチオンを形成するアミンとしては、アルキルアミン（モノメチルアミン、トリエチルアミン等）、アルカノールアミン（ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、複素環式アミン（ピペリジン、モルホリン、ピペラジン等）および芳香族アミン（アニリン等）等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、トリエチルアミン、トリメチルアミンである。

本発明において使用される長鎖活性水素含有脂肪族炭化水素誘導体としては1,2及び/又は1,4ポリブタジエンの末端水酸基又はカルボキシル基変成体、および水素添加した1,2及び/又は1,4ポリブタジエンの末端水酸基又はカルボキシル基変成

体及びこれらの混合物、ポリイソブチレンおよびポリクロブレンの末端水酸基またはカルボキシル変性体が挙げられる。これらのうち分散効果の点から好ましいものは分子量2000以上のポリブタジエン誘導体であり特に好ましいものは水素添加したポリブタジエン誘導体である。

本発明で使用される非極性溶媒としては脂肪族、脂環式、及び芳香族炭化水素が挙げられる。

脂肪族、脂環式炭化水素としては例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、石油ベンジン、リグロイン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン、ケロシン、石油ナフサなど、芳香族炭化水素としては例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどが挙げられる。これらのうち分散体の安定性の点から好ましいものは脂肪族及び脂環式炭化水素である。

ウレタンポリマー(I)の製造方法としては[(a)+(c)]と(b)とを一括して反応容器に仕込み反応させる方法、[(a)+(c)]と(b)とを分割して多

解性が低下する。

本発明において分散安定剤としてのポリオール(a')およびポリイソシアネート(b')及び長鎖活性水素含有脂肪族炭化水素誘導体からのウレタンポリマー(II)作成の際、ポリオール(a')及び活性水素含有ポリブタジエン誘導体【ポリオール(a')/活性水素含有ポリブタジエン誘導体(当量比)は通常1~0.3】とポリイソシアネート(b')との割合はHC0/活性水素(当量比)が通常1.2~0.8、好ましくは1.1~0.9である。

本発明における(I)及び(II)の製造の際、反応温度は当該業界においてウレタン化を行う際、通常採用される温度と同じでよく溶剤を使用する場合は通常20℃~100℃であり、溶剤を使用しない場合は通常20℃~220℃、好ましくは150℃~200℃である。反応を促進させるため、通常のウレタン反応において使用されるアミン系触媒(トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(トリメチルチンラウレート、ジブチルチンラウレートなど)を使用し

段反応をさせる方法があげられる。

ポリオール中で(c)は通常0.1~70当量%、好ましくは、0.1~50当量%である。(c)の量が0.1当量%未満では、磁性粉に対する分散性が十分でなく、50当量%を超える場合は、磁性塗料の粘度が著しく上昇し塗工性が悪くなる。尚、(c₁),(c₂)および(c₃)は必要に応じて、任意の割合で併用することができる。

[(a)+(c)]と(b)を反応させるに際し、(b)と[(a)+(c)]の当量比は通常0.6~1.5、好ましくは、0.8~1.2である。当量比が0.6未満および1.5を超えると[(a)+(c)]と(b)との反応により得られるポリウレタン樹脂の分子量が低くなり分散性が低下し、また電気記録材料の耐摩耗性、耐スクラッチ性、耐加水分解性が低下し易い。

(I)の数平均分子量は通常3,000~200,000、好ましくは5,000~150,000である。

(I)の官能基1個当りの分子量は通常1,000~200,000、好ましくは5,000~150,000である。官能基1個当りの分子量が1,000未満の場合、耐加水分

てもよい。さらに必要があれば、重合停止剤例えば1価アルコール(メタノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど)、1価アミン(メチルアミン、ジメチルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなど)などを使用することもできる。

本発明におけるウレタンポリマー、分散安定剤製造の際反応装置は通常当該業界において採用されている製造装置で行うことができる。

本発明におけるウレタンポリマー(I)の量は、ウレタンポリマー(I)と非極性溶媒の合計重量に基づき通常30~80%、好ましくは35~55%である。

ウレタンポリマー(II)の量はウレタンポリマー(I)の重量に対して通常0.1~20%、好ましくは0.5~15%である。

本発明における粉末状ポリウレタン樹脂の製造は非極性溶媒に溶解した本発明の分散安定剤の存在下にポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)および官能基を有する活性水素含有化合物(c)を分散混合せしめて非水分散体とし、これをろ過、遠心分離、デカンテーション等公知の方法により非

極性溶媒を除去することにより得られる。分離した後、粉末の乾燥はトレイ上、或は金網上、或は振動床の上で行うことができる。

非水分散体製造の際、分散安定剤の量が多いと粒子径は細くなり、一方分散安定剤の量が少ないと粒子径は粗くなる。分散安定剤の不足は液性を強力にすることにより補うことができる。

本発明の粉末状ポリウレタン樹脂には必要により補助配合剤を含有させることができる。例えば装飾的な色づけをするための染料、顔料などの着色剤や、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス繊維などの無機充填剤や、AS樹脂などの有機改質剤や、耐光性、耐熱劣化向上のための各種安定剤や、軟化剤、可塑剤や、強度向上のためのイソシアネート系の硬化剤たとえばトリメチロールプロパン1モルと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート3モルから合成されるアダクト体などがあげられる。

【実施例】

ル32部、ジメチロールプロピオン酸1部およびトリレンジイソシアネート97部を滴下し分散させた。更に70℃で20時間反応させ、粒子径10~150μ、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で濾過し、50℃の除湿乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物を得た。

実施例2

実施例1のジメチロールプロピオン酸のかわりにジメチロールプロピオン酸の $N(C_2H_5)_3$ カチオン1.5部を使用して実施例1と同様にして粒子径10~150μ、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で濾過し、50℃の除湿乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物を得た。

実施例3

実施例1のジメチロールプロピオン酸のかわりに $(BOCB_2)_2C(CB_2)_2SO_2$ H=1.5部を使用して実施例1と同様にして粒子径10~150μ、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で濾過し、50℃の除湿乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物を得た。

特開平3-31359(6)

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

参考例1(分散安定剤としてのウレタンポリマー合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素吹き込み管を有する三つ口フラスコにトルエン600部、分子量2000のポリカプロラクトンジオール238.5部、分子量2000の水素添加ポリブタジエンポリオール118.2部、イソフォロンジイソシアネート45.3部を仕込み100℃に加熱し6時間反応させて分子量約13000、固形分40%、粘度2400cps/25℃のウレタンポリマーを得た(これをS-1とする)。

実施例1

攪拌機、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロータを有する四つ口フラスコにD-ヘプタン600部、参考例1の安定剤S-110部を仕込み攪拌下溶解した。ついで攪拌下に分子量2000のポリカプロラクトンジオール180部、分子量1000のポリテトラメレンエーテルグリコール90部、1,4-ブタンジオール

60部の除湿乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物を得た。

比較例1

実施例1において安定剤として分子量約100000のアクリルポリマー(ブチルアクリレート/メタクリレート共重合体; 共重合比=85/15)を使用する以外は実施例1同様にして反応させたが反応開始2時間後に粒子が凝集しモチ伏化した。

【発明の効果】

本発明により得られたポリウレタン樹脂組成物およびその製造法は下記の効果を奏する。

1. 分散安定性を有し、かつ粉末状ポリウレタン樹脂の製造が可能である。
2. 本発明の組成物は珪性粉に対する分散性に優れている。

以上の効果を奏するところから特に本発明の組成物は、例えばオーディオテープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、アーターレコーダーテープ、ビデオシート、メタルテープ、メタルディスク、磁気カード用の磁気記録材料用バインダーお

特開平3-31359(7)

よび磁気記録材料として有用である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

